

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C07D 233/32, D06M 13/352</b>	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/29393</b>
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>9. Juli 1998 (09.07.98)</b>

(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP97/07318</b>	(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: <b>30. Dezember 1997 (30.12.97)</b>	
(30) Prioritätsdaten: <b>196 54 739.3 30. Dezember 1996 (30.12.96) DE</b>	<b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b>	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): <b>HOIS, Pia [DE/DE]; Am Pfarrwald 15, D-69488 Birkenau (DE). LIPPERT, Ferdinand [DE/DE]; Wellsring 16, D-67098 Bad Dürkheim (DE). REICHERT, Jürgen [DE/DE]; Kolberger Strasse 3, D-67117 Limburgerhof (DE).</b>	
(74) Anwalt: <b>ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Frohwitter, Geissler, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).</b>	

**(54) Title:** MIXTURES OF ALKYLATED METHYLOLATED 4,5-DIHYDROXY-IMIDAZOLIDIN-2-ONES**(54) Bezeichnung:** GEMISCHE AUS ALKYLIERTEN METHYLOLIERTEN 4,5-DIHYDROXY-IMIDAZOLIDIN-2-ONEN**(57) Abstract**

A process is disclosed for preparing mixtures of mixed-alkylated methylolated 4,5-dihydroxy-imidazolidin-2-ones by reacting methylolated 4,5-dihydroxy-imidazolidin-2-one (DMDHEU) with a monovalent C<sub>1-5</sub>-alcohol and a polyol selected in the group which comprises ethylene glycol, diethylene glycol, 1,2- and 1,3-propylene glycol, 1,2-, 1,3- and 1,4-butylene glycol, glycerin and polyethylene glycols of formula HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H, in which 3≤n≤20. The monoalcohol and the polyol are used in an amount of 0.1 to 2.0 molar equivalents each, with respect to DMDHEU, and the reaction is carried out at temperatures from 20 °C to 70 °C at a pH value from 1 to 2.5, the pH value being set at 4 to 8 after the reaction.

**(57) Zusammenfassung**

Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Gemischen von gemischt-alkylierten methylolierten 4,5-Dihydroxy-imidazolidin-2-onen durch Umsetzung von methyloliertem 4,5-Dihydroxy-imidazolidin-2-on (DMDHEU) mit einem einwertigen C<sub>1-5</sub>-Alkohol und einem Polyol, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propyleneglykol, 1,2-, 1,3- und 1,4-Butyleneglykol, Glycerin und Polyethyleneglycole der Formel HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H mit 3≤n≤20, wobei der einwertige C<sub>1-5</sub>-Alkohol und das Polyol in einer Menge von je 0,1 bis 2,0 Moläquivalenten, bezogen auf DMDHEU, eingesetzt werden und die Umsetzung bei Temperaturen von 20 °C bis 70 °C und einem pH-Wert von 1 bis 2,5 erfolgt, und der pH-Wert nach der Umsetzung auf einen Wert von 4 bis 8 eingestellt wird.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem  
PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Leitland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

---

5                   **Gemische aus alkylierten methylierten 4,5-Dihydroxy-imidazolidin-2-onen**

---

10                  Die Erfindung betrifft Gemische aus gemischt-alkylierten methylierten 4,5-Dihydroxy-imidazolidin-2-onen. Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der genannten Gemische, Ausrüstungsbäder daraus und deren Verwendung.

15                  Methylierte 4,5-Dihydroxy-imidazolidin-2-one werden bei der Textilveredlung als formaldehydarne Textilvernetzer eingesetzt. Sie werden auch als DMDHEU-Verbindungen beschrieben [vergleiche Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 26, Seite 227 bis 350]. Diese Textilvernetzer bewirken eine gute Knittererholung sowie Verringerung des Textilkrumpfes.  
20                  Dabei liefern mit Methanol umgesetzte DMDHEU-Derivate gute Pflegeleichteffekte. Gleichzeitig sind die Formaldehydgehalte der mit derartigen DMDHEU-Derivaten behandelten Textilien gering. Nachteilig dabei sind jedoch hohe Emissionen beim Anwender, d.h. beim Textilveredler, durch  
25                  einen Methanol-Restgehalt oder durch teilweise abgespaltenes Methanol.

Aus der US 4,396,391 ist die Behandlung von cellulosehaltigen Textilien mit polyolderivatisiertem DMDHEU bekannt. Das mit Polyolen oder deren Mischungen umgesetzte DMDHEU führt bei der Behandlung von Textilien zu niedrigen Formaldehydwerten. Nachteilig an diesen hydroxyalkoxyalkylierten DMDHEU-Derivaten ist jedoch, daß deren Pflegeleichteffekte gegenüber den durch Umsetzung mit Methanol erhaltenen DMDHEU-Verbindungen verschlechtert sind.  
30

Aufgabe der Erfindung ist es daher, einen formaldehydarmen Textilvernetzer bereitzustellen, der optimale Ausrüstungseffekte mit niedrigen Formaldehydwerten auf dem Textil bei gleichzeitig geringen Emissionen bei der Anwendung beim Textilveredler zur Verfügung stellt. Er soll die Reißfestigkeit der Faser möglichst wenig beeinträchtigen und ihr ein gutes Glättebild verleihen.  
5 Zudem soll er gute Pflegeleichteffekte liefern.

Diese Aufgabe wird durch Gemische von gemischt-alkylierten methylolierten 4,5-Dihydroxy-imidazolidin-2-onen gelöst, die herstellbar sind durch Umsetzung von methyloliertem 4,5-Dihydroxy-imidazolidin-2-on (DMDHEU) mit einem einwertigen C<sub>1-5</sub>-Alkohol und einem Polyol, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylen glykol, 1,2-, 1,3- und 1,4-Butylen glykol, Glycerin und Polyethylen glykole der Formel HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H mit 3 ≤ n ≤ 20, wobei der einwertige C<sub>1-5</sub>-Alkohol und das Polyol in einer Menge von je 0,1 bis 2,0 Moläquivalenten, bezogen auf DMDHEU, eingesetzt werden und die Umsetzung bei Temperaturen von 20°C bis 70°C und einem pH-Wert von 1 bis 2,5 erfolgt, und der pH-Wert nach der Umsetzung auf einen Wert von 4 bis 8 eingestellt wird.  
10  
15

20

Des weiteren stellt die Erfindung ein entsprechendes Verfahren zur Herstellung dieser Gemische bereit. Des weiteren wird erfindungsgemäß ein wässriges Ausrüstungsbad für textile, cellulosehaltige Materialien, umfassend die genannten erfindungsgemäßen Gemische bereitgestellt.

25

Die erfindungsgemäß bereitgestellten Gemische zeichnen sich dadurch aus, daß DMDHEU vorzugsweise an den beiden Stickstoffatomen des Imidazolidinrings unsymmetrisch substituiert ist. Vorzugsweise ist die eine der beiden Methyolgruppen des DMDHEU mit einem Methylrest verethert, während die 30 andere Methyolgruppe durch Umsetzung mit einem Polyol, ausgewählt aus

der Gruppe, umfassend Ethylen glykol, Diethylen glykol, 1,2- und 1,3-Propylen glykol, 1,2-, 1,3- und 1,4-Butylen glykol, Glycerol und Polyethylen glykole der Formel  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  mit  $3 \leq n \leq 20$ , bevorzugt Diethylen glykol, derivatisiert ist.

5

Die Gemische derartig unsymmetrisch substituierter DMDHEU-Derivate bzw. deren wäßrige Lösungen zeigen beim Einsatz in der Textilveredlung als formaldehydarme Textilvernetzer sehr niedrige Formaldehydwerte. Gleichzeitig sind die Emissionen bei der Textilveredlung ebenfalls verringert. Außerdem 10 ist auch die Festigkeit der damit behandelten cellulosehaltigen textilen Materialien deutlich verbessert. Hinzu kommt noch, daß das Glättebild - ermittelt nach Monsanto - verbesserte Werte zeigt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Gemische umfaßt 15 sowohl einen einstufigen als auch einen zweistufigen Prozess. Bei der zweistufigen Variante wird eine wäßrige Lösung von DMDHEU zunächst mit einem einwertigen C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkohol, bevorzugt Methanol umgesetzt. Die Umsetzung erfolgt dabei mit 0,1 bis 2,0 Moläquivalenten des Alkohols. Der pH-Wert bei der Umsetzung liegt im Bereich von 1 bis 2,5. Die Temperatur beträgt 20°C bis 70°C. Die eingesetzte DMDHEU-Lösung weist dabei 20 einen Feststoffgehalt von üblicherweise 40 bis 85 Gew.-% auf. Die Umsetzung erfolgt in Gegenwart von Mineralsäuren, deren Mischungen oder organischen Säuren. Bevorzugte Säuren sind Phosphorsäure oder deren Mischungen mit anderen Mineralsäuren. Die Reaktionszeiten für die Umsetzung 25 liegen im Bereich zwischen 0,5 und 6 Stunden.

Nach diesem ersten Umsetzungsschritt wird die wäßrige Lösung in einem zweiten Schritt mit ebenfalls 0,1 bis 2,0 Moläquivalenten eines Polyols, ausgewählt aus der Gruppe Ethylen glykol, Diethylen glykol, 1,2- und 1,3- 30 Propylen glykol, 1,2-, 1,3- und 1,4-Butylen glykol, Glycerol und Polyethylen-

glykolen der Formel HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H mit 3 ≤ n ≤ 20, umgesetzt. Vorzugsweise werden der einwertige C<sub>1-5</sub>-Alkohol in einer Menge von 0,7 bis 2,0 Moläquivalenten und das Polyol in einer Menge von 0,8 bis 1,4 Moläquivalenten, jeweils bezogen auf DMDHEU, eingesetzt. Vorzugsweise 5 werden der einwertige C<sub>1-5</sub>-Alkohol und das Polyol insgesamt in einer Menge von 1,7 bis 2,9 Moläquivalenten, bezogen auf DMDHEU, eingesetzt. Der pH-Wert und die Temperatur der Umsetzung liegen dabei bei dem zweiten Schritt innerhalb der bereits beim ersten Schritt genannten Bereiche. Als bevorzugtes Polyol wird Diethylenglykol eingesetzt. Vorteilhafterweise 10 werden der erste Verfahrensschritt und der zweite Verfahrensschritt in ihrer Reihenfolge vertauscht. Nach Beendigung der Reaktion wird der pH-Wert mittels einer üblichen Base, beispielsweise Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, auf 4 bis 8 eingestellt. Die so erhaltenen Lösungen werden auf einen gewünschten Feststoffgehalt zwischen 40 und 85 Gew.-% eingestellt.

15 Die erfindungsgemäßen Gemische können auch in einem einstufigen Prozess durch Reaktion von wässrigen Lösungen von DMDHEU mit Alkoholgemischen hergestellt werden. Unter Alkoholgemischen werden dabei Mischungen der vorstehend erwähnten Alkoholkomponenten verstanden, nämlich der 20 einwertigen C<sub>1-C<sub>5</sub></sub>-Alkohole und der erwähnten Polyole. Die erwähnten Mischungen enthalten die einwertigen C<sub>1-C<sub>5</sub></sub>-Alkohole und die erfindungsgemäß eingesetzten Polyole in Mengenverhältnissen von 0,1 - 2,0 : 2,0 - 0,1 Moläquivalenten. Die Umsetzung erfolgt bei einem pH-Wert von 1 bis 2,5 und Temperaturen von 20 bis 70°C, vorzugsweise 20 bis 50°C in 25 Gegenwart von Mineralsäuren, deren Mischungen oder organischen Säuren. Bevorzugterweise führt man die einstufige Reaktion in Gegenwart von Phosphorsäure oder deren Mischungen mit anderen Mineralsäuren durch. Wie auch im Falle der zweistufigen Reaktionsführung wird der pH-Wert nach Beendigung der Reaktion mittels einer üblichen Base, beispielsweise Natrium- 30 hydroxid oder Kaliumhydroxid, auf 4 bis 8 eingestellt. Als C<sub>1-C<sub>5</sub></sub>-Alkohol

ist auch beim einstufigen Verfahren Methanol bevorzugt. Bevorzugtes Polyol ist auch hier wiederum Diethylenglykol.

Wie bereits erwähnt werden die erfindungsgemäßen Gemische zum Ausrüsten von textilen, cellulosehaltigen Materialien verwendet. Zum Ausrüsten der textilen, cellulosehaltigen Materialien wird dabei ein Ausrüstungsbad eingesetzt, das die erfindungsgemäßen Gemische zusammen mit weiteren üblichen Bestandteilen, wie etwa Katalysatoren wie beispielsweise Magnesiumchlorid, enthält.

10

Die Erfindung wird durch die nachfolgend aufgeführten Beispiele näher erläutert.

## 15 Herstellungsbeispiele

### Beispiel 1

Zu 116 Teilen einer wäßrigen methylolierten 4,5-Dihydroxy-imidazolidin-2-on-Lösung mit einem Feststoffgehalt von 70 Gew.-% wurden 16 Teile Methanol gegeben. Mit 5 Teilen Phosphorsäure wurde ein pH-Wert im Bereich von 1,3 bis 2,4 eingestellt, und dann 1,5 h lang bei 50°C alkyliert. Nun wurden 58 Teile Diethylenglykol zugegeben, und bei 50°C wurde die zweite Alkylierungsstufe durchgeführt. Nach ca. 1,5 h wurde die Reaktionslösung abgekühlt, auf einen pH-Wert von 5 und der Feststoffgehalt auf 70 Gew.-% eingestellt.

**Beispiel 2**

Es wurde analog Beispiel 1 verfahren, nur daß die Reihenfolge der Umsetzung mit Diethyenglykol und Methanol vertauscht wurde.

5

**Beispiel 3**

Zu 239 Teilen einer wäßrigen methylolierten 4,5-Dihydroxy-imidazolidin-2-on-Lösung mit einem Feststoffgehalt von 68 Gew.-% wurden 127 Teile Diethylen glykol gegeben. Mit einem Gemisch aus Phosphorsäure und Schwefelsäure wurde ein pH-Wert im Bereich von 1,2 bis 2,4 eingestellt, und dann 1 h bei 50°C vererhert. Nun wurden 26 Teile Methanol zugegeben; bei 50°C wurde die zweite Veretherungsstufe durchgeführt. Nach ca. 1 h wurde die Reaktionslösung abgekühlt, auf einen pH-Wert von 5 und der Feststoffgehalt 15 auf 69 Gew.-% eingestellt.

**Beispiel 4**

Zu 130 Teilen einer wäßrigen methylolierten 4,5-Dihydroxy-imidazolidin-2-on-Lösung mit einem Feststoffgehalt von 75 Gew.-% wurden 83 Teile Diethylen glykol gegeben. Mit Phosphorsäure wurde ein pH-Wert im Bereich von 1,2 bis 2,4 eingestellt, und dann 1 h bei 50°C vererhert. Danach wurden 10 Teile Methanol zugegeben, und bei 50°C wurde die zweite Veretherungsstufe durchgeführt. Nach ca. 1 h wurde die Reaktionslösung abgekühlt, und 25 auf einen pH-Wert von 5 und der Feststoffgehalt auf 71 Gew.-% eingestellt.

**Beispiel 5**

Zu 178 Teilen einer wäßrigen methylolierten 4,5-Dihydroxy-imidazolidin-2-on-Lösung mit einem Feststoffgehalt von 74 Gew.-% wurden 49 Teile Methanol und 59 Teile Diethylenglykol gegeben. Mit Phosphorsäure wurde ein pH-Wert im Bereich von 1,3 bis 2,4 eingestellt, und dann 2 h bei 50°C verertherzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde abgekühlt, der pH-Wert auf 5 und der Feststoffgehalt auf 70 Gew.-% eingestellt.

10

**Vergleichsbeispiel V1**

Ein unter Standardbedingungen aus wäßriger methylolierter 4,5-Dihydroxy-imidazolidin-2-on-Lösung und Methanol hergestelltes vererhtes Produkt

15

**Vergleichsbeispiel V2**

Ein unter Standardbedingungen aus wäßriger methylolierter 4,5-Dihydroxy-imidazolidin-2-on-Lösung und Methanol alkyliertes und mit Diethylenglykol abgemischtes Produkt

**Vergleichsbeispiel V3**

Ein unter Standardbedingungen aus wäßriger methylolierter 4,5-Dihydroxy-imidazolidin-2-on-Lösung und Diethylenglykol hergestelltes, vererhtes Produkt

**Anwendungstechnische Prüfung:****a) Behandlung der Testgewebe:**

5 Von den Produkten wurde eine 4%ige Lösung (bez. 100% Feststoff) herge-  
 stellt, die als Katalysator noch 1,2% Magnesiumchlorid krist. enthielt. Das  
 Testgewebe (Baumwolle) wurde in einem Foulard mit diesen Lösungen  
 imprägniert und die Flottenaufnahme auf 75% begrenzt. Anschließend wurde  
 bei 120°C auf 6-8% Restfeuchte getrocknet. Die Kondensation erfolgte in  
 10 4 min bei 150°C.

**b) Prüfungsergebnisse**

15	Probe	LAW 112 ppm	Monsanto Note md	RF-Verlust in %	Emissions- faktor g C/kg Produkt **
	Beispiel 4	48	3	19	2
	Beispiel 3	87	2,5	16	2
	Beispiel 2	31	3	25	3
	Beispiel 1	36	2,8	22	4
20	Vergleichs- beispiel V1	73	3,3	33	15
	Vergeichsbei- spiel V2	46	3	28	11
25	Vergleichs- beispiel V3	48	2	20	1

\* gegenüber unbehandelter Baumwolle

\*\* gemessen nach FID-Methode

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Gemischen von gemischt-alkylierten methylolierten 4,5-Dihydroxy-imidazolidin-2-onen durch Umsetzung von methyloliertem 4,5-Dihydroxy-imidazolidin-2-on (DMDHEU) mit einem einwertigen C<sub>1-5</sub>-Alkohol und einem Polyol, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, 1,2-, 1,3- und 1,4-Butylenglykol, Glycerin und Polyethylenglykole der Formel HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H mit 3 ≤ n ≤ 20, wobei der einwertige C<sub>1-5</sub>-Alkohol und das Polyol in einer Menge von je 0,1 bis 2,0 Moläquivalenten, bezogen auf DMDHEU, eingesetzt werden und die Umsetzung bei Temperaturen von 20°C bis 70°C und einem pH-Wert von 1 bis 2,5 erfolgt, und der pH-Wert nach der Umsetzung auf einen Wert von 4 bis 8 eingestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Umsetzung mit dem einwertigen C<sub>1-5</sub>-Alkohol und dem Polyol einstufig oder zweistufig erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei als einwertiger C<sub>1-5</sub>-Alkohol Methanol und als Polyol Diethylenglykol verwendet werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Temperatur 20 bis 50°C beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der einwertige C<sub>1-5</sub>-Alkohol in einer Menge von 0,7 bis 2,0 Moläquivalenten und das Polyol in einer Menge von 0,8 bis 1,4 Moläquivalenten, jeweils bezogen auf DMDHEU, eingesetzt werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der einwertige C<sub>1</sub>-<sub>5</sub>-Alkohol und das Polyol insgesamt in einer Menge von 1,7 bis 2,9 Moläquivalenten, bezogen auf DMDHEU, eingesetzt werden.
- 5 7. Gemische, herstellbar nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.
8. Wäßriges Ausrüstungsbad für textile cellulosehaltige Materialien, umfassend Gemische nach Anspruch 7.

10

9. Verwendung von Gemischen nach Anspruch 7 oder wäßrigen Ausrüstungsbädern nach Anspruch 8 zum Ausrüsten von textilen cellulosehaltigen Materialien.
- 15 10. Verwendung nach Anspruch 9 als emissionsarme Textilvernetzer.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/07318

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C07D233/32 D06M13/352

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D D06M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category <sup>a</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 396 391 A (NORTH BERNARD F) 2 August 1983 cited in the application see the whole document ---	1-10
Y	EP 0 294 007 A (STAMICARBON) 7 December 1988 see page 4, line 19-21 ---	1-10
Y	R. L. WAYLAND: 1995 , ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, TEXTILE AUXILIARIES - 7.2. EASY CARE FINISHES, VOL. A26, PAGES 302 - 306 , ELVERS B;HAWKINS S;RUSSEY W. XP002062738 cited in the application see page 304 ---	1-10

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 April 1998	15.05.98
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Lauro, P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 97/07318

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 036 076 A (BASF AG) 23 September 1981 see page 8, line 1-19 -----	1-10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/07318

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4396391 A	02-08-83	DE 3322296 A GB 2123016 A JP 59021782 A	05-01-84 25-01-84 03-02-84
EP 0294007 A	07-12-88	NL 8701308 A	02-01-89
EP 0036076 A	23-09-81	US 4295846 A AT 6365 T CA 1146304 A DK 118581 A ZA 8101749 A	20-10-81 15-03-84 17-05-83 19-09-81 28-04-82

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen  
PCT/EP 97/07318

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 6 C07D233/32 D06M13/352

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 6 C07D D06M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 396 391 A (NORTH BERNARD F) 2.August 1983 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-10
Y	EP 0 294 007 A (STAMICARBON) 7.Dezember 1988 siehe Seite 4, Zeile 19-21 ---	1-10
Y	R. L. WAYLAND: 1995 , ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, TEXTILE AUXILIARIES - 7.2. EASY CARE FINISHES, VOL. A26, PAGES 302 - 306 , ELVERS B;HAWKINS S;RUSSEY W. XP002062738 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 304 ---	1-10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
  - \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
  - \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
  - \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
  - \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
  - \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21.April 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15.05.98

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lauro, P

## INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationale Patentzeichen

PCT/EP 97/07318

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 036 076 A (BASF AG) 23.September 1981 siehe Seite 8, Zeile 1-19 -----	1-10
1		

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/07318

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4396391 A	02-08-83	DE 3322296 A GB 2123016 A JP 59021782 A	05-01-84 25-01-84 03-02-84
EP 0294007 A	07-12-88	NL 8701308 A	02-01-89
EP 0036076 A	23-09-81	US 4295846 A AT 6365 T CA 1146304 A DK 118581 A ZA 8101749 A	20-10-81 15-03-84 17-05-83 19-09-81 28-04-82